

Bibliographic Information

Automobile exterior plastic parts with good dimensional stability and image sharpness. Takeuchi, Atsushi; Aoki, Hiromitsu; Nakajima, Yasushi; Akiyama, Tomoyoshi. (Honda Motor Co., Ltd., Japan; Sumika A.B.S. Latex K. K.). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1999), 5 pp. CODEN: JKXXAF JP 11241016 A2 19990907 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 98-62165 19980225. CAN 131:201026 AN 1999:565247 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 11241016	A2	19990907	JP 1998-62165	19980225

Priority Application

JP 1998-62165	19980225
---------------	----------

Abstract

The parts are made of compns. contg. (1) 100 parts resin compns. comprising (A) 30-80% polyamides and (B) 20-70% rubber-reinforced styrene polymers consisting (b-1) 30-80% graft polymers manufd. from diene rubber 65-80, arom. vinyl monomers 10-30, and vinyl cyanide monomers 5-25% and (b-2) 20-70% copolymers manufd. from 50-80% arom. vinyl monomers and 20-50% vinyl cyanide monomers, (2) 1-10 parts modified graft polymers manufd. from ethylene-propylene rubber 20-80, arom. vinyl monomers 19.95-79.95, CO₂H-contg. vinyl monomers 0.05-20, and vinyl cyanide monomers 0-30%, and (3) 3-30 parts talc showing diam. (deterd. by vol. distribution) 1-4 μ m. Thus, a bumper comprising nylon 6 35, ABS (prepd. from polybutadiene 75, styrene 17, and acrylonitrile 8%) 65, graft polymer (prepd. from ethylene-propylene-ethylidenenorbornene rubber 50, styrene 30, acrylonitrile 15, and methacrylic acid 5%) 3, and talc (3 μ m) 10 parts showed dimensional change (soaking in H₂O for 650 h) 0.20% and high image sharpness after coating.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-241016

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 77/00

C 0 8 L 77/00

55/02

55/02

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-62165

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月25日

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(71) 出願人 000183288

住化エイビーエス・ラテックス株式会社

大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 竹内 淳

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(72) 発明者 青木 寛充

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住化エ

イビーエス・ラテックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 車輛用外装プラスチック部品

(57) 【要約】

【課題】 車輛用外装プラスチック部品における低温衝撃強度、耐薬品性、寸法安定性、塗装後の鮮映性の改良。

【解決手段】 ポリアミド30～80重量%と高ゴムグラフト体を含有するABS樹脂70～20重量%からなる組成物100重量部当り、エチレン-プロピレン系ゴムにスチレンとカルボン酸をグラフトしてなる変性グラフト重合体1～10重量部と体積分布中位径1～4μmのタルク5～30重量部を配合した組成物より成形された車輛用外装プラスチック部品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド(A)30～80重量%と下記組成を有するゴム強化スチレン系樹脂組成物(B)70～20重量%からなる組成物(1)100重量部当たり、エチレン-プロピレン系ゴム20～80重量%、芳香族ビニル単量体19.95～79.95重量%、カルボキシル基含有ビニル単量体0.05～20重量%およびシアン化ビニル単量体0～30重量%よりなる変性グラフト重合体(2)1～10重量部および体積分布中位径1～4 μ のタルク(3)3～30重量部を配合してなる、ゴム含有量15～30重量%のタルク配合樹脂組成物より成形されたことを特徴とする車輛用外装プラスチック部品。

—記—

ジエン系ゴム65～80重量%、芳香族ビニル単量体10～30重量%およびシアン化ビニル単量体5～25重量%よりなる高ゴムグラフト重合体(b-1)30～80重量%と芳香族ビニル単量体50～80重量%およびシアン化ビニル単量体50～20重量%よりなる共重合体(b-2)70～20重量%からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアミド、特定組成のゴム強化スチレン系樹脂組成物、変性グラフト重合体およびタルクからなる特定樹脂組成物を用いて成形されてなることを特徴とする低温衝撃強度、耐薬品性、寸法安定性、塗装後の鮮映性に優れた車輛用外装プラスチック部品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、バンパー、フロントフェンダー、リアフェンダー、ドアパネル、テールゲートパネル、ライセンスガーニッシュ、ボンネット、トランクリッドなどに代表される車輛用外装プラスチック部品としてABS樹脂、ポリプロピレンなどによる成形品が用いられているが、ABS樹脂製部品においては寸法安定性、塗装性の面では優れているものの塗装後の低温衝撃強度、耐薬品性に劣っている。また、ポリプロピレン製部品においては耐薬品性の面では優れているものの、塗膜の密着性、寸法安定性に劣るため、その利用に際し数々の制約を受けている。

【0003】さらに、それらの従来部品では、塗装後の鮮映性といった面でも金属塗装品に比べて劣っており、外装プラスチック部品としては充分満足されていないのが実情である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、優れた低温衝撃強度、耐薬品性、寸法安定性、塗装後の鮮映性を有する車輛用外装プラスチック部品を開発すべく研究した結果、特定のタルク配合樹脂組成物より成形してな

る部品が、かかる性能を有することを見出し、本発明に到達したものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】すなわち、本発明は、ポリアミド(A)30～80重量%と下記組成を有するゴム強化スチレン系樹脂組成物(B)70～20重量%からなる組成物(1)100重量部当たり、エチレン-プロピレン系ゴム20～80重量%、芳香族ビニル単量体19.95～79.95重量%、カルボキシル基含有ビニル単量体0.05～20重量%およびシアン化ビニル単量体0～30重量%よりなる変性グラフト重合体(2)1～10重量部および体積分布中位径1～4 μ のタルク(3)3～30重量部を配合してなる、ゴム含有量15～30重量%のタルク配合樹脂組成物より成形されたことを特徴とする車輛用外装プラスチック部品を提供するものである。

—記—

ジエン系ゴム65～80重量%、芳香族ビニル単量体10～30重量%およびシアン化ビニル単量体5～25重量%よりなる高ゴムグラフト重合体(b-1)30～80重量%と芳香族ビニル単量体50～80重量%およびシアン化ビニル単量体50～20重量%よりなる共重合体(b-2)70～20重量%からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物。以下、本発明につき詳しく説明する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のプラスチック部品を構成するポリアミド(A)としては、ナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン116、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6I、ナイロン6/66、ナイロン6T/6I、ナイロン6/6T、ナイロン66/6T、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド、ポリビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド、ポリメタキシリレンアジパミド、ナイロン11T、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド等が挙げられる。なお、上記“I”はイソフタル酸成分、“T”はテレフタル酸成分を示す。これらのうち、特にナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン6T/6I、ナイロン6/6T、ナイロン66/6Tが好ましい。

【0007】なお、用いられるポリアミドの重合度には制限はなく、濃硫酸相対粘度(ポリマー1gを98%濃硫酸100mlに溶解し、25℃で測定)が1.8～6.0の範囲内にあるポリアミドを任意に選択できる。

【0008】ゴム強化スチレン系樹脂組成物(B)とは、ジエン系ゴム65～80重量%、芳香族ビニル単量体10～30重量%およびシアン化ビニル単量体5～25重量%よりなる高ゴムグラフト重合体(b-1)30～80重量%と芳香族ビニル単量体50～80重量%お

よびシアン化ビニル単量体50~20重量%よりなる共重合体(b-2)70~20重量%からなる組成物である。

【0009】かかる範囲外の組成物では目的とする優れた性能を有する部品を得ることができない。たとえば、ジエン系ゴムが65重量%未満の低ゴムグラフト重合体では、最終組成物中のゴム含有量が15~30重量%でも、剛性と耐衝撃性のバランスに劣る。また、高ゴムグラフト重合体(b-1)が30重量%未満では最終組成物中のゴム含有量を15~30重量%とする事が困難となる。さらに、高ゴムグラフト重合体および/または共重合体における芳香族ビニル単量体またはシアン化ビニル単量体の組成比率が範囲外となると耐衝撃性、耐薬品性、ならびに塗装後の鮮映性に劣る。

【0010】車輛用外装プラスチック部品としての物性バランス面より、特にジエン系ゴム65~75重量%、芳香族ビニル単量体15~25重量%およびシアン化ビニル単量体10~20重量%よりなる高ゴムグラフト重合体(b-1)30~80重量%と芳香族ビニル単量体60~80重量%およびシアン化ビニル単量体40~20重量%よりなる共重合体(b-2)70~20重量%からなる組成物が好ましい。

【0011】高ゴムグラフト重合体に用いられるジエン系ゴムとしては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等が例示され、一種または二種以上用いることができる。これらのジエン系ゴムは乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等により製造される。なお、乳化重合により製造する場合におけるゴム状重合体のゲル含有率については特に制限はないが、0~95%であることが望ましい。

【0012】高ゴムグラフト重合体および共重合体における芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、 α -メチルビニルトルエン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ビニルナフタレン等が例示され、一種または二種以上用いることができる。特にスチレンが好ましい。

【0013】また、シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニル、フマロニトリル等が例示され、一種または二種以上用いることができる。特にアクリロニトリルが好ましい。

【0014】高ゴムグラフト重合体および共重合体の製造方法にも特に制限はなく、公知の乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合またはそれらを組み合わせた方法が用いられる。

【0015】本発明のプラスチック部品においては、上述のポリアミド(A)30~80重量%とゴム強化スチレン系樹脂組成物(B)70~20重量%からなる組成

物(1)がベースとなる。ポリアミド(A)が30重量%未満では耐薬品性のみならず耐衝撃性にも劣る。また、80重量%を超すと寸法安定性に劣る。好ましくはポリアミド(A)35~60重量%、ゴム強化スチレン系樹脂組成物(B)65~40重量%である。

【0016】前述の組成物(1)に配合される変性グラフト重合体(2)とは、エチレン-プロピレン系ゴム20~80重量%、芳香族ビニル系単量体19.95~79.95重量%、カルボキシル基含有ビニル単量体0.05~20重量%およびシアン化ビニル系単量体0~30重量%からなる重合体である。かかる範囲外では、目的とする優れた物性を有する部品を得ることができない。例えば、エチレン-プロピレン系ゴムが20~80重量%の範囲外では耐衝撃性に劣る。また、カルボキシル基含有単量体が0.05重量%未満では耐衝撃性に劣るのみならず、塗装後の鮮映性にも劣る。部品としての物性バランス面より、エチレン-プロピレン系ゴム30~60重量%、芳香族ビニル系単量体29.5~59.5重量%、カルボキシル基含有単量体0.5~10重量%およびシアン化ビニル系単量体10~25重量%からなる変性グラフト重合体が好ましい。

【0017】エチレン-プロピレン系ゴムとしては、エチレンとプロピレンからなる二元共重合体(EPR)、エチレン、プロピレンおよび非共役ジエンからなる三元共重合体(EPDM)などであり、一種または二種以上用いられる。

【0018】三元共重合体(EPDM)における非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1.4-ヘキサジエン、1.4-ヘプタジエン、1.5-シクロオクタジエン等が挙げられる。非共役ジエンの割合がヨウ素価に換算して2~50の範囲のものが好ましい。

【0019】二元共重合体(EPR)および三元共重合体(EPDM)におけるエチレンとプロピレンのモル比は、5:1から1:3の範囲であることが好ましい。

【0020】変性グラフト重合体を構成する芳香族ビニル系単量体およびシアン化ビニル系単量体としては、ゴム強化スチレン系樹脂組成物の項において述べられたものと同一の化合物が例示され、それらは1種または2種以上用いることができる。

【0021】カルボキシル基含有単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、クロロ無水マレイン酸などが挙げられ、一種または二種以上用いることができる。特にアクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

【0022】変性グラフト重合体(2)の製造方法には特に制限はなく、公知の懸濁重合、塊状重合、乳化重合、溶液重合またはそれらを組み合わせた方法が用いられる。

【0023】かかる変性グラフト重合体(2)は、組成物(1)100重量部当たり1~10重量部配合される。1重量部未満では部品の耐衝撃性に劣り、10重量部を超すと剛性と耐衝撃性のバランス、寸法安定性および外観に劣る。好ましくは3~6重量部である。

【0024】また、組成物(1)に対し、変性グラフト重合体(2)と共に配合されるタルク(3)とは、 $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ で示され、かつ体積分布による中位径(D_{50})が1~4 μ の化合物である。中位径が1 μ 未満では部品の寸法安定性に劣り、4 μ を超すと耐衝撃性と外観に劣る。好ましくは1.5~2.5 μ である。

【0025】かかるタルク(3)は、組成物(1)100重量部当たり5~30重量部配合される。5重量部未満では部品の寸法安定性に劣り、30重量部を超すと耐衝撃性と外観に劣る。好ましくは10~20重量部である。

【0026】本発明のプラスチック部品は、上述のポリアミド(A)、ゴム強化スチレン系樹脂組成物(B)(高ゴムグラフト重合体b-1と共重合体b-2)、変性グラフト重合体(2)およびタルク(3)を特定比率で配合してなるタルク配合樹脂組成物より成形されるが、かかる組成物中のゴム含有量、すなわち高ゴムグラフト重合体と変性グラフト重合体とからもたらされるゴムの合計量が15~30重量%であることも重要である。かかる範囲外では、物性バランスに劣り好ましくない。好ましくは20~25重量%である。

【0027】ポリアミド(A)、高ゴムグラフト重合体(b-1)、共重合体(b-2)、変性グラフト重合体(2)およびタルク(3)の混合方法としては、バンパーミキサー、一軸又は二軸押出機等を用いた公知の方法が挙げられる。各種重合体の形状には何ら制限はなく、ペレット、パウダー、ビーズなどの形状にて混合することができる。また混合順序にも制限はなく、全成分の一括混合方法、任意成分を混合した後に残る成分を添加混合する方法等が挙げられる。

【0028】なお、混合時、必要に応じて公知の添加剤、例えば着色剤、安定剤、離型剤、可塑剤、帯電防止剤等々を配合することができる。

【0029】本発明の車輻用外装プラスチック部品としては、バンパー、フロントフェンダー、リアフェンダー、ドアパネル、テールゲートパネル、ライセンスガーニッシュ、ボンネット、トランクリッドなどが挙げられる。

【0030】これらのプラスチック部品は、従来より用いられている成形方法、例えば射出成形法、押出成形法、熱成形法、ブロー成形法等々にて成形することができ、装置の改造も必要としない。さらに、成形されたプラスチック部品に対して従来の部品同様、塗装等の二次加工を施すことも可能である。

【0031】本発明のプラスチック部品に関し、以下の実施例をもって詳細に説明するが、本発明は実施例によって何ら制限されるものではない。

【0032】〔実施例〕以下の各種重合体及びタルクを表-1に示す割合にて配合した後、押出機にて造粒。得られたペレットを用いて射出成形にて各種試験片ならびに普通乗用車用バンパーを成形し、評価に供した。

【0033】

ポリアミド：濃硫酸相対粘度2.6のナイロン6(PA)

【0034】ゴム強化スチレン系樹脂組成物：

(ABS-1；比較品)公知の乳化重合法にて得られたポリブタジエン(平均粒径0.41 μ 、ゲル81%)55重量%、スチレン32重量%、アクリロニトリル13重量%からなるグラフト重合体73重量%および公知の塊状重合法により得られたスチレン71重量%、29重量%の共重合体27重量%よりなる組成物(ゴム含有量40重量%)。

【0035】(ABS-2)公知の乳化重合法にて得られたポリブタジエン(平均粒径0.45 μ 、ゲル90%)75重量%、スチレン17重量%、アクリロニトリル8重量%からなる高ゴムグラフト重合体53重量%及びABS-1で用いられた共重合体47重量%よりなる組成物(ゴム含有量40重量%)。

【0036】(ABS-3；比較品)ABS-2で用いられた高ゴムグラフト重合体27重量%とABS-1で用いられた共重合体73重量%よりなる組成物(ゴム含有量20重量%)

【0037】変性グラフト重合体：

(G-1)公知の溶液重合法(溶媒：n-ヘキサン)により得られたエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンゴム(ヨウ素価15.3、ムーニー粘度67、プロピレン含有量50重量%)50重量%、スチレン30重量%、アクリロニトリル15重量%、メタアクリル酸5重量%からなる変性グラフト重合体(ゴム含有量50重量%)。

【0038】(G-2；比較品)G-1における処方変更により得られたエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンゴム(ヨウ素価15.3、ムーニー粘度67、プロピレン含有量50重量%)50重量%、スチレン35重量%、アクリロニトリル15重量%からなる変性グラフト重合体(カルボキシル基含有ビニル単量体含有量0重量%、ゴム含有量50重量%)。

【0039】タルク：

(タルク-1)体積分布中位径3 μ のタルク

(タルク-2；比較品)体積分布中位径7 μ のタルク

【0040】成形品及び試験片による評価結果を表-1に示す。なお、評価方法は以下のとおり。

【0041】耐薬品性：平板(100mm×70mm×3mm)の中央部に6.2mm径の穴をあけ、ボルトナ

ット(6mm径)を1Kg・mのトルクで締付けし、取り付け部にワックスリムーバー又はガソリンを塗布。80℃、24時間放置後取り付け部におけるクラック発生状況を目視にて判定。

○:クラックナシ

△:微小クラック有り

×:クラック大

【0042】耐衝撃性:デュボンインパクト、3mm厚、-30℃、"Kg・cm"

【0043】寸法安定性:平板(100mm×300mm×3mm)を650時間、水に浸漬。吸湿による寸法変化を測定。(寸法変化÷浸漬前の寸法×100、"

%")

【0044】塗装後の外観(鮮映性):成形品(バンパー)をイソプロピルアルコールにて脱脂処理した後、日本ビーケミカル社製バンパー用ベースコート塗料「R-212」(20μ)およびクリアコート塗料「R-288」(30μ)を80℃、30分間焼付、乾燥した。塗装済バンパーの平坦部分表面の写像の状態を、スガ試験機製写像性測定器ICM-ID(スリット間隔1mm、反射角度45度)にて測定した。"% 数値の大きいほうが、鮮映性に優れる。

【0045】

【表1】

	比較例	実施例		比較例				実施例	比較例
	1	1	2	2	3	4	5	3	6
— 組成 —									
PA (重量部)	25	35	40	40	40	40	40	45	45
ABS-1 (重量部)	--	--	--	--	--	--	60	--	--
ABS-2 (重量部)	75	65	60	60	60	60	--	55	--
ABS-3 (重量部)	--	--	--	--	--	--	--	--	55
G-1 (重量部)	5	3	5	5	5	--	5	5	5
G-2 (重量部)	--	--	--	--	--	5	--	--	--
タルク-1 (重量部)	15	10	15	--	--	15	15	10	10
タルク-2 (重量部)	--	--	--	--	15	--	--	--	--
ゴム含有量 (%)	27	24	22	25	22	22	22	21	12
— 物性 —									
耐薬品性 ワックスリムーバー	×	○	○	○	○	△	○	○	○
ガソリン	×	○	○	○	○	△	○	○	○
耐衝撃性 (Kg・cm)	50	150	210	230	80	10	50	230	40
寸法安定性 (%)	0.13	0.20	0.23	0.74	0.45	0.63	0.37	0.26	0.31
塗装後の鮮映性 (%)	85	95	96	95	88	86	90	96	95

【0046】

【発明の効果】本発明に規定される材料を用いてなる車輛用外装プラスチック部品は、優れた低温衝撃強度、耐

薬品性、寸法安定性、塗装後の鮮映性を有しており、工業的に非常に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 中嶋 靖

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住化エ
イビーエス・ラテックス株式会社内

(72)発明者 秋山 友良

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住化エ
イビーエス・ラテックス株式会社内